

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number : 05-163677

(43)Date of publication of application : 29.06.1993

---

(51)Int.Cl. D08M 15/11  
D06M 15/05  
D06M 15/15  
D06M 15/19

---

(21)Application number : 03-350904

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 10.12.1991

(72)Inventor : NUNOO TOSHIICHI  
TANAKA TOYOHIRO

---

## (54) HIGHLY WATER-ABSORBING RESIN-FINISHED CLOTH

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject finished cloth having excellent and durable water-absorption and antistaticity and giving a cool feeling by forming a coating film composed of a highly water-absorbing resin and a crosslinking agent on the surface of a fiber.

**CONSTITUTION:** A resin-finished cloth having excellent and durable water-absorption and antistaticity and high thermal conductivity, giving cool feeling and suitable for shirt, etc., is produced by applying (A) a treating liquid produced by compounding a highly water-absorbing resin (preferably a highly water-absorbing silk polymer produced by grafting acrylic acid to silk fibroin) with 5-50wt.% (based on the highly water-absorbing resin) of an urethane resin as a cross-linking agent to improve the durability to (B) a woven cloth, knit cloth or nonwoven cloth composed of cellulosic fiber, semisynthetic fiber, synthetic fiber, etc., and subjecting the coated cloth to dry-heat treatment to form a coating film of the cross-linked highly water-absorbing polymer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-163677

(43) 公開日 平成5年(1993)6月29日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/11

15/05

15/15

D 0 6 M 15/11

15/05

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-350904  
(22) 出願日 平成3年(1991)12月10日

(71) 出願人 000000952  
鐘紡株式会社  
東京都墨田区墨田五丁目17番4号  
(72) 発明者 布生 敏一  
滋賀県長浜市鐘紡町1-39  
(72) 発明者 田中 豊宏  
滋賀県長浜市鐘紡町1-39

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂加工布帛

(57) 【要約】

【構成】 本発明の加工布帛は繊維表面に高吸水性樹脂—架橋剤よりなる皮膜を有する布帛であって、上記皮膜の付着量が布帛の重量に対し0.1～10重量%を占めており、架橋剤が高吸水性樹脂に対し、5～50重量%配合されていることを特徴とする高吸水性樹脂—架橋剤加工布帛である。

【効果】 本発明の高吸水性ポリマー—架橋剤による加工布帛は、吸水性、制電性が良好で、触った時の触感が涼しく感じられ、熱伝導率も高く、着用時に涼しく、しかもその効果の耐久性に優れ、風合も良好で、しかも強力、白度等の低下は無く、シャツ地等インナー用途に適し、その有用性は明らかである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維表面に高吸水性樹脂—架橋剤よりなる皮膜を有する布帛であって、上記皮膜の付着量が布帛の重量に対し0.1～10重量%を占めており、架橋剤が高吸水性樹脂に対し、5～50重量%配合されていることを特徴とする高吸水性樹脂—架橋剤加工布帛。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は吸湿機能があり、風合が良好なシャツ地等インナー用途に適した高吸水性樹脂—架橋剤加工布帛に関する。

## 【0002】

【従来の技術】繊維構造物を親水化する加工方法は数多く提案されている。例えば、吸水加工剤、吸水性柔軟剤、親水性ポリマーで処理する方法が提案されている。しかしこれらの方法で得られた繊維構造物の親水化は効果も不十分で、一時的なものであり、洗濯等に対する耐久性も充分ではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】本発明者等は、物性、触感を鋭意研究し高吸水性樹脂に注目した結果、本発明を完成したものである。本発明の目的は柔軟性、吸水性、吸湿性、吸湿放湿性を持ち、しかもそれらの性質の耐久性に優れた布帛を提供するにある。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】上述の目的を達成するために本発明は次の構成を取る。即ち、繊維表面に高吸水性樹脂—架橋剤よりなる皮膜を有する布帛であって、上記皮膜の付着量が布帛の重量に対し0.1～10重量%を占めており、架橋剤が高吸水性樹脂に対し、5～50重量%配合されていることを特徴とする高吸水性樹脂—架橋剤加工布帛を特徴とする。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に於いて布帛とは綿、レーヨン、麻等のセルロース繊維、アセテート、トリアセテート等の半合成繊維、ポリエステル、ナイロン、アクリル等の合成繊維及び各種繊維の混紡、交織の織物、編物、不織布が挙げられ、通常の加工方法では改質の困難なナイロン等のポリアミド繊維を用いた布帛は本発明による効果が特に大である。

【0006】本発明に於いて高吸水性樹脂とは、例えばデンプン系、蛋白質系、セルロース系、合成ポリマー系に大別され、さらにデンプン系およびセルロース系はそれぞれグラフト重合系およびカルボキシメチル化（CM化）系に分かれる。また合成ポリマー系はアクリル系、ポリアル系、アクリルアミド系、ポリオキシエチレン（PEO）系、その他に分かれるが特に有効なのは、シルクフィブロインへアクリル酸をグラフトしたものである。

【0007】本発明で使用する前記高吸水性樹脂のうち特に好ましいシルクフィブロインへアクリル酸をグラフ

トした高吸水性シルクポリマーの製造方法について述べる。3～40重量%のフィブロイン、50～95重量%のアクリル酸系単量体および0～20重量%のオレフィン系不飽和単量体からなる重合体を主成分とするもの等が挙げられる。この場合、シルクフィブロインのアクリル酸グラフト物は、アクリル酸系単量体由来のカルボキシル基を含むが、そのカルボキシル基はアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属等の塩であってもよく、又、エステルであってもよく、特にアンモニウム塩が好ましい。その製造方法は、例えば、フィブロイン水溶液にアクリル酸系単量体およびオレフィン系不飽和単量体を混合し、放射線等を照射するか、又はラジカル重合触媒を添加してグラフト重合せしめる方法（特公昭58-57974号）等が利用できる。

【0008】本発明に於いて架橋剤とは、エポキシ樹脂、グリオキザール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。これ等は単独で使用しても良いし混用しても良い。特に、ポリウレタン樹脂を用いたものは耐久性に優れ、末端ブロック化イソシアネートのプレポリマーを用いることが好ましい。かかる末端ブロック化イソシアネートのプレポリマーとは、重亜硫酸ソーダ、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ジエチルマロネート等イソシアネート基に反応して、一時的に安定な化合物を作り後から熱処理することにより、熱解離し、イソシアネート基を再生するブロック化イソシアネート基を分子中に少なくとも1個以上含有する化合物であり、アクリル又はメタクリル化合物及びシリコン変性、フッ素変性等変性アクリル又はメタクリル化合物を重合して得られるプレポリマーエマルジョン及びジイソシアネートとポリオールからなるポリウレタンプレポリマーのエマルジョン及び澱粉、セルロース等の天然多糖類のエマルジョン及び天然蛋白質のエマルジョンである。該末端ブロック化イソシアネートのプレポリマーにはその解離を促進する触媒を併用することが好ましく、かかる触媒としては脂肪酸の金属塩であるオクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。前記の末端ブロック化イソシアネートのプレポリマーを用いることにより、熱処理の結果架橋し繊維への付着をより強いものとなすことができる。

【0009】本発明の高吸水性樹脂—架橋剤加工布帛は高吸水性樹脂—架橋剤皮膜により繊維表面を覆っているが繊維の柔軟性及び風合を考慮すると高吸水性樹脂—架橋剤の付着量は布帛に対し高々100重量%であり、通常0.1～10.0重量%、好ましくは0.2～5.0重量%である。又皮膜の厚みは、通常0.01～100μである。又、本発明の高吸水性樹脂成分と架橋剤成分との割合は、架橋剤が高吸水性樹脂に対し、5～50重量%配合される。加工布帛の物性において、架橋剤成分は高吸水性樹脂に対し、少なくとも5重量%混合することが必要であり、これ以下の架橋では三次元架橋が少な

く、吸水性は高いが、水溶性となり、洗濯等により樹脂が脱落し、耐久性が得られない。また、架橋剤成分は多くても50重量%であり、これ以上架橋すると吸水性能が大巾に低下し、目的とする機能が得られない。

【0010】本発明方法に於いて高吸水性樹脂及び架橋剤水溶液の布帛に対する付与方法は特に限定されないが、パッド法、スプレー法及びローラ法等を適用することができる。又、高吸水性樹脂及び架橋剤の布帛に対する良好な接着性と均一な皮膜形成性を発現させるために、布帛に前処理例えばポリエステル繊維にアルカリ処理、ナイロン繊維に酸処理あるいは酸素、窒素、空気、アルゴン等系にて低温プラズマ処理を行ってもよい。高吸水性樹脂—架橋剤を付与した布帛は乾燥し、更に熱処理を行うことにより強固な皮膜を形成することができる。そして、熱処理は90℃以上、好ましくは110℃

処理後の重量 - 処理前の重量

×100 (%)

処理前の重量

(2) 引裂強度 JIS L-1096 D法  
(3) 洗濯試験 JIS L-0217 103法  
(4) 風合 KES (加藤鉄工所 (株) 製) 風合試験機にて測定。(婦人外衣用薄地の基準にてハンドバリュウ値にて表示)

(5) 吸水性試験

(i) 滴下法 JIS L-1096 A法

(ii) バイレック法 JIS L-1096 B法

(6) 制電性試験

(i) 摩擦帯電圧 JIS L-1094 B法

(ii) 半減期 JIS L-1094 A法

(20℃±40%RHにて測定)

(7) 接触冷温感

カトーテック (株) 製 KES-F7 精密迅速熱性測定装置にて測定。

(THERMO LABO II TYPE)

(i) 接触冷温感 : qmax

接触冷温感は、触った瞬間の暖かさ、冷たさを表わすもので触った瞬間に冷たく感ずるものは大きな数値で、暖かく感ずるものは小さな数値で表わされる。

(ii) 熱伝導率 : K

(8) 白度

マクベスII型測色機にて測色 450nmの反射率で示す。

以上で1~30分間の処理が好ましい。

【0011】本発明の高吸水性樹脂—架橋剤加工布帛は均一な薄い皮膜が繊維を包み込んでいて、この高吸水性樹脂—架橋剤皮膜は水にもはや溶解せず、耐洗濯性のあるものである。

【0012】更に、本発明に適用する高吸水性樹脂—架橋剤水溶液は、柔軟剤、制電剤、防腐剤、調色剤、安定剤、反応触媒等を必要に応じて含有してもよい。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部とあるのはすべて重量部を示す。また実施例中の数値の基本となる試験方法は次の通りである。

(1) 増量率

【数1】

【0014】(実施例1) 本実施例で用いるシルクフィブロインにアクリル酸をグラフトした高吸水性シルクポリマーは、特公昭58-57974号の実施例1に示された次の如き方法で製造した。即ち、生糸屑1kgを1重量%のマルセル石鹼水溶液30l中に浸漬し98℃にて、3時間処理して実質的にセリシン及び油分を除去した。65重量%の硝酸カルシウム水溶液2kgとエチルアルコール0.5kg中に前記精練後の生糸屑0.5kgを投入し、70~75℃で1時間攪拌溶解した。次いで70℃の熱水2kgを混合希釈し、冷却後ホローファイバー型透析装置により脱塩した。このフィブロインとアクリル酸が固形分換算で5:95の割合であり且つ両固形分の総量が10重量%となる様反応液を調製した。100gの反応液を攪拌棒、窒素吹き込み管、温度計を備えた反応容器に仕込み、窒素気流下過硫酸アンモニウム20mgを添加し、25℃から80℃まで1時間かけて昇温後80℃で1時間反応を継続せしめた。得られた粘度のある反応液を水酸化ナトリウム水溶液により中和後、60℃で8時間減圧乾燥し、次いで粉碎により5~30μmの粒径を有する粉末を得た。

【0015】一方、表1に示す2種類の綿織物を用い通常公知の方法にて毛焼、精練、晒、シルケット、染色、フィックスの各処理を行った。

【表1】

生地 No.	糸 種		密 度 (本/インチ)		目付	生地
	経	緯	経	緯	(g/㎡)	
A	綿紡60/1 S	綿紡60/1 S	90	88	70	綿ローン
B	綿紡40/1 S	綿紡40/1 S	90	75	108	綿ブロード

【0016】該綿織物を下記に示す(1)又は(2)の水溶液に浸漬し、ピックアップ率80%に絞り、120

℃にて2分間乾燥を行った後、150℃にて3分間乾熱にて処理を行った。

処理液(1)

シルクポリマー(4%水溶液)

3重量%

エラストロンMF25(第一工業製薬(株), ウレタン)

0.3重量%

エラストロンキャタリスト64

0.25重量%

(第一工業製薬(株), ウレタン触媒)

処理液(2)

シルクポリマー(4%水溶液)

3重量%

BP-11(明成化学(株)製, ウレタン架橋剤)

0.3重量%

【0017】(比較例1)実施例1と同様の処理において、ウレタン架橋剤を使用せず、シルクポリマーのみで処理を行う。

【0018】(比較例2)実施例1と同様の処理において、シルクポリマーを使用せず、ウレタン架橋剤のみで処理を行う。

【0019】(実施例2)シルクフィブロインにアクリル酸をグラフトした高吸水性シルクポリマーは実施例1と同様のものを使用した。一方、36デニール/18フ

イラメントのブライト糸使いの三角断面6・ナイロン繊維を36ゲージにてハーフトリコットに編立てた。これを通常公知の方法にて精練・晒・ヒートセットを行い更に酸性染料を用いて、染色を行った後タンニン酸にてフイックス処理を行い、インナー用途のナイロンハーフトリコットを得た。次に下記に示す処理液(1)及び

(2)にてピックアップ率80%にてパッド後、温度130℃にて45秒間乾燥を行った後、温度160℃にて1分間乾熱にてセット及び熱処理を行った。

処理液(1)

シルクポリマー(4%水溶液)

3重量%

リケンレジジンMBX101H

0.3重量%

(三木理研化学(株)製, ウレタン架橋剤)

処理液(2)

シルクポリマー(4%水溶液)

3重量%

メイカネートMF(明成化学(株)製, ウレタン架橋剤)

0.3重量%

【0020】実施例1~2, 比較例1~2の各々の測定結果を表2に示す。

【0021】

【表2】

	生地	4% 減色 率(%)	架橋剤		増量率(%)	吸水性			冷温感	熱伝導率
			薬品名	濃度 (%)	加工 上り	洗濯 5回	滴下法(秒)		W/m <sup>2</sup> 法(mm)	K
							加工 上り	洗濯 5回		
未加工		-	-	-	-	-	5.3	6.9	83	91
実施例 1-1		3	MF-25	0.3	0.199	0.180	1.3	1.2	94	95
" 1-2	(A)	3	BP-11	0.3	0.203	0.175	1.5	1.4	97	94
比較例 1-1		3	-	-	0.099	0.043	1.7	5.3	96	90
" 2-1		-	MF-25	0.3	0.088	0.083	1.8	1.5	92	85
" 2-2		-	BP-11	0.3	0.085	0.086	9.3	9.0	64	58
未加工		-	-	-	-	-	7.8	7.5	85	87
実施例 1-3		3	MF-25	0.3	0.202	0.190	2.8	2.5	91	93
" 1-4	(B)	3	BP-11	0.3	0.213	0.184	4.7	4.3	90	95
比較例 1-2		3	-	-	0.109	0.054	3.1	6.4	96	85
" 2-3		-	MF-25	0.3	0.102	0.088	6.4	7.2	81	79
" 2-4		-	BP-11	0.3	0.110	0.093	10.3	9.9	70	65
未加工		-	-	-	-	-	9.7	12.8	53	62
実施例 2-1	(A)	3	MBX101H	0.3	0.196	0.185	3.7	4.8	70	91
" 2-2	(B)	3	MF	0.3	0.198	0.179	3.6	5.1	68	94

## 【0022】

【発明の効果】本発明の高吸水性ポリマー架橋剤による加工布帛は、吸水性、制電性が良好で、触った時の触感が涼しく感じられ、熱伝導率も高く、着用時に涼し

く、しかもその効果の耐久性に優れ、風合も良好で、しかも強力、白度等の低下は無く、シャツ地等インナー用途に適し、その有用性は明らかである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

D 0 6 M 15/19

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/15

15/19